

⑫ 公開特許公報(A)

平2-56253

⑤ Int. Cl.³

識別記号

庁内整理番号

④ 公開 平成2年(1990)2月26日

B 01 J 41/08
C 08 F 12/14

MJY Z

8017-4G
7445-4J

審査請求 未請求 請求項の数 2 (全21頁)

⑥ 発明の名称 アニオン交換能を有する高分子複合体

⑦ 特 願 昭63-205626

⑧ 出 願 昭63(1988)8月18日

⑨ 発 明 者 安 田 知 一 神奈川県南足柄市中沼210番地 富士写真フイルム株式会
社内⑩ 発 明 者 前 川 幸 雄 神奈川県南足柄市中沼210番地 富士写真フイルム株式会
社内⑪ 発 明 者 中 村 茂 神奈川県南足柄市中沼210番地 富士写真フイルム株式会
社内⑫ 出 願 人 富士写真フイルム株式 神奈川県南足柄市中沼210番地
会社

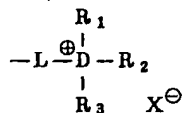
明 細 書

1. 発明の名称 アニオン交換能を有する高分子複合体

2. 特許請求の範囲

(1) 下記一般式(I)で表わされるカチオンを有する架橋高分子重合体を、親水性架橋高分子マトリックス中に含有せしめることを特徴とするアニオン交換能を有する高分子複合体。

一般式(I)

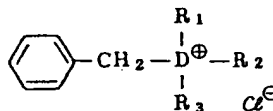


(式中Lは単結合あるいは2価の基を表わす。

Dは窒素原子あるいはリン原子を表わす。

R₁、R₂、R₃はそれぞれ同じであつても異なつていてもよく、アルキル基またはアリール基であり、互いに結合して環構造を形成してもよく、かつR₁、R₂、R₃は下記一般式(II)で表わされる化合物のオクタノール/水の分配係数Pの対数(logP)が-1以上となる基を表わす。

一般式(II)



Pの計算式

$$P = \frac{\text{オクタノール相中の一般式(II)の化合物の濃度}}{\text{水相中の一般式(II)の化合物の濃度}}$$

X[⊖] はアニオンを表わす。

(2) 上記一般式(I)で表わされるカチオンを有する架橋高分子重合体を親水性架橋高分子マトリックス中に含有せしめ、かつ、上記一般式(I)で表わされるカチオンを有する架橋高分子重合体の平均粒子径が1.0μm以下であることを特徴とする特許請求範囲第(1)項記載のアニオン交換能を有する高分子複合体。

3. 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明は改良されたアニオン交換能を有する高分子複合体、特にアニオン除去の選択性のよい高分子複合体に関するものである。

(従来の技術)

イオン交換は、水の軟水化や純水製造(例えば海水の淡水化、河川、湖沼水の浄水化など)、廃水処理(例えば、工業廃水の脱重金属工程、家庭廃水の浄化、写真現像処理システムの脱銀工程など)、工業製品・中間体の精製(例えば、化学製品、食料品、医薬品からの不純物の抽出除去あるいは目的化合物の抽出など)、イオン交換クロマトグラフィーへの応用による工程、環境の管理(例えば、メッキ浴中のイオン濃度管理、クーラダウン水中のイオン濃度分析、海水、湖沼の水質管理など)、さらに、相間移動触媒等の幅広い分野で利用されている。

イオン交換、特にアニオン交換では、溶液中に多種のアニオンが共存する場合、吸着を行なわせたいアニオンを共存する他種のアニオンと共にア

ニオン交換体に吸着してしまう。従つてこの対策のため使用する交換体の量は除去したいアニオンよりも過剰に用いなくてはならず、コストアップの原因となつていた。また、本来除去されるべきでないアニオンまでも交換体に吸着されてしまい、溶液中の、除去を目的としないアニオンの濃度までも低下させてしまう。これは、不純物アニオンの除去を目的として、交換体を精製工程に用いた場合、精製物の収率の低下を招き、化合物の抽出を目的として交換体を精製工程に用いた場合、精製物の純度の低下を招く原因となつていた。このため目的とするアニオンを選択的に吸着し、他のイオンについては実質的に不活性であるようなアニオン交換体の開発が望まれていた。

このような要望は、特に、ハロゲン化銀カラー写真感光材料の処理方法の分野で顕著であつた。すなわち一般にカラー感光材料の処理の基本工程は発色現像工程と脱銀工程である。発色現像工程では発色現像主薬により露光されたハロゲン化銀が還元されて銀を生ずるとともに、酸化された発

色現像主薬は発色剤(カプラー)と反応して色素画像を与える。次の脱銀工程においては、酸化剤(漂白剤と通称する)の作用により、発色現像工程で生じた銀が酸化され、しかも、定着剤と通称される銀イオンの錯化剤によつて溶解される。この脱銀工程を経ることによつて、カラー感光材料には色素画像のみができあがる。

以上の脱銀工程は、漂白剤を含む漂白浴と定着剤を含む定着浴との2浴にて行なわれる場合と、漂白剤と定着剤を共存せしめた漂白定着浴により1浴で行なわれる場合とがある。

さらに実際の現像処理は、上記の基本工程のほかに、画像の写真的、物理的品質を保つため、あるいは画像の保存性を良くするため等の種々の補助的工程を含んでいる。例えば硬膜浴、停止浴、画像安定浴、水洗浴などである。

最近、ミニラボと呼ばれる店頭処理の普及に伴い、短時間仕上げを行なうために処理の迅速化が、またさらに作業性及びコストの点から物理液の低濃度化すなわち低補充化が強く望まれている。

発色現像工程では、感光材料より溶出し、発色現像液中に蓄積したアニオン性界面活性剤などを、アニオン交換樹脂を用いて除去、再生し、再使用方法が例えば特公昭61-6376号、特開昭55-144240号、同61-95352号明細書に記載されている。

脱銀工程においても各処理液の低補充が試みられているが、漂白定着液及び定着液は補充量を減少させると、処理液中に銀イオンやヨウ化物イオンをはじめとする感光材料からの溶出物蓄積量が増大し、脱銀速度が遅れる。このうち特にヨウ化物イオンによる脱銀速度の遅れが大きい。従つてこの脱銀遅れは高銀量でかつヨウ化物イオンを含有する撮影感光材料で顕著である。しかしこの脱銀遅れは処理の迅速化という点と相反するため許容することはできないため、これまでも低補充及び迅速処理を両立する処理方法が望まれ検討が行われていた。

またハロゲン化物イオンの除去に関してはOLS-2717674号、同2916836号、US

一3253920号、特開昭52-105820、同57-146249号、同61-95352号にイオン交換樹脂、イオン交換膜を用いて現像液を再生する方法が記されている。しかしながら、ヨウ化物イオン以外に数多くのアニオン成分を含有する定着液または漂白定着液からのヨウ化物イオンの除去は必ずしも満足できるものではなかった。

従つて、多くの共存するアニオンの中からハロゲン化物イオン、特にヨウ化物イオンを選択的に除去できるアニオン交換体の開発が望まれていた。

溶液中のアニオン除去の技術としては、粒子状のアニオン交換樹脂を用いたイオン交換法が一般的であり、多くの特許(例えば、特開昭55-100313号、同55-19082号、米国特許4,150,205号、西独特許2,746,911号、特公昭58-216955号)により公知であるが、これらの特許記載のイオン交換樹脂粒子を用いた場合には、イオン選択性が低いものであるばかりか、これらの粒子状樹脂は飛散し易い

点、イオン交換操作時に被イオン交換液中へ漏出し易い点等の取扱い性の悪い点が問題であつた。

取扱い性を改良できる方法として親水性架橋バインダー中に、イオン交換樹脂粒子を含有させた高分子複合体が欧州特許252,185号に提案されている。しかしながら上記特許に具体的に開示されている高分子複合体はいずれも取扱性は向上したものの相変らずイオン選択性の低いものであつた。

(本発明が解決しようとする課題)

本発明の目的の第一は、高いアニオン(例えばヨウ化物イオン)選択性を有するアニオン交換高分子複合体を提供することにある。

本発明の目的の第二は、飛散やイオン交換液への漏出等のない取扱性に優れた高いアニオン(例えばヨウ化物イオン)選択性を有するアニオン交換高分子複合体を提供することにある。

本発明の目的の第三は、高塩濃度溶液中でも効率良く、高いアニオン(例えばヨウ化物イオン)選択性で速やかなアニオン交換を行なうことので

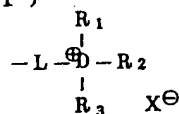
きるアニオン交換高分子複合体を提供することにある。

(課題を解決するための手段)

本発明者らは、鋭意検討の結果、アニオン交換体として下記に示した化合物を用いることにより、上記目的を達成できることを見出した。

(1) 下記一般式(I)で表わされるカチオンを有する架橋高分子重合体を、親水性架橋高分子マトリックス中に含有せしめることを特徴とするアニオン交換能を有する高分子複合体。

一般式(I)



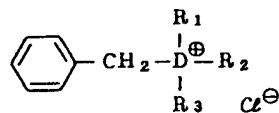
(式中Lは単結合あるいは2価の基を表わす。

Dは窒素原子あるいはリン原子を表わす。

R₁、R₂、R₃はそれぞれ同じであつても異なつていてもよく、アルキル基、アリール基、またはアラルキル基であり、互いに結

合して環構造を形成してもよく、かつR₁、R₂、R₃は下記一般式(II)で表わされる化合物のオクタノール/水の分配係数Pの対数(log P)が-1以上となる基を表わす。

一般式(II)



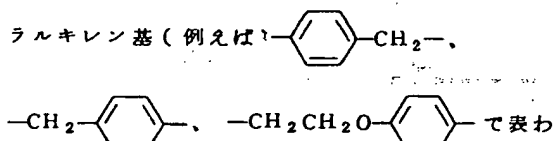
Pの計算式

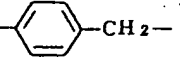
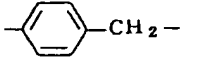
$$P = \frac{\text{オクタノール相中の一般式(II)の化合物の濃度}}{\text{水相中の一般式(II)の化合物の濃度}}$$

X[⊖] はアニオンを表わす。)

(2) 上記一般式(I)で表わされるカチオンを有する架橋高分子重合体を、親水性架橋高分子マトリックス中に含有せしめ、かつ、上記一般式(I)で表わされるカチオンを有する架橋高分子重合体の平均粒子径が1.0μm以下であることを特徴とする上記第(1)項記載のアニオン交換能を有する高分子複合体。

さらに詳細に説明すると、本発明の好ましいアニオン交換能を有する高分子複合体を形成する上記一般式(I)で表わされるカチオンを有する架橋高分子重合体(以下、カチオン粒子という)において、上記一般式(I)中、Lの好ましい2個の基の例は、アルキル基、(例えばメチレン基、エチレン基、プロピレン基、トリメチレン基、ブチレン基、ヘキサメチレン基)、アリーレン基(例えばフェニレン基、ナフチル基)、およびア



される基)等である。このうち更に好ましくは、単結合、メチレン基、で表わされる基であり、特に好ましいものはメチレン基、で表わされる基である。

イオン、硝酸イオン、水酸化物イオン及び酢酸イオン等であり、これらのうち塩化物イオン、水酸化物イオン及び硝酸イオンが特に好ましい。X[⊖]は2種以上のイオンの混合体であつてもよい。

本発明の上記一般式(I)で表わされるカチオンを有する架橋高分子重合体(カチオン粒子)は、エチレン性不飽和基を分子内に少なくとも2つ有するモノマーを含む混合モノマー液を重合せしめ得られるものであり、好ましくは、上記混合モノマー液を乳化安定剤の存在下、水を分散媒として水溶性重合開始剤により付加重合(乳化重合)させて得られるものである。

得られた共重合体は、その平均粒子径が1.0 μm以下のものが好ましく、特に好ましくは0.5 μm以下である。また0.01 μm以上が好ましい。ここで平均粒子径が1 μm以下となると、アニオン交換速度が著しく速くなる点で好ましい。

共重合可能なエチレン性不飽和基を分子内に2つ以上有しているモノマーの例は、o-ジビニルベンゼン、m-ジビニルベンゼン、p-ジビニル

上記一般式(I)および(II)中、Dは窒素原子あるいはリン原子を表わし、互いに同じであつても異なつていてもよい。特に好ましくは窒素原子である。

上記一般式(I)および(II)中、R₁、R₂、R₃は好ましくはそれぞれ同じであつても異なつていてもよい炭素数4以上のアルキル基(例えば、n-ブチル基、イソブチル基、sec-ブチル基、tert-ブチル基、n-ペンチル基、n-ヘキシル基、シクロヘキシル基、n-ヘプチル基、n-オクチル基、n-ノニル基、n-デシル基、フェノキシエチル基、ベンジル基、フェネチル基、クロロベンジル基、メチルベンジル基、メトキシベンジル基)、炭素数6以上のアリール基(フェニル基、ナフチル基、トルイル基、メトキシフェニル基、クロロフェニル基)であり、特に好ましくは炭素数4~10のアルキル基、フェニル基、及びベンジル基である。

上記一般式(I)中、X[⊖]は好ましくは、フッ化物イオン、塩化物イオン、臭化物イオン、硫酸

ベンゼン、エチレングリコールジメタクリレート、ジエチレングリコールジメタクリレート、ジエチレングリコールジアクリレート、1,6-ヘキサジオールジメタクリレート等であり、これらのうち2種以上を混合して用いることも好ましい。このうちo-ジビニルベンゼン、m-ジビニルベンゼン、p-ジビニルベンゼン、エチレングリコールジメタクリレートが特に好ましい。これらの共重合可能なエチレン性不飽和基を分子内に2つ以上有しているモノマーは、カチオン粒子の全量に対してモル百分率で1ないし40パーセントの値をとり、好ましくは1ないし20パーセント、特に好ましくは1ないし5パーセントである。

本発明の好ましいアニオン交換能を有する高分子複合体を形成するカチオン粒子は、共重合可能なエチレン性不飽和基を分子内に1つ有しているモノマーを重合開始剤を用いて共重合して得られる繰り返し単位を含んでいてもよい。上記の共重合可能なモノマーは、2種以上のモノマーの混合物であつてもよい。

共重合可能なエチレン性不飽和基を分子内に1つ有しているモノマーの例は、エチレン、塩化ビニル、塩化ビニリデン、プロピレン、ノブテン、イソブテン、スチレン、 α -メチルスチレン、ビニルトルエン、*o*-エチルスチレン、*m*-エチルスチレン、*p*-エチルスチレン、*p*-ビニルアセトフェノン、*o*-クロロメチルスチレン、*m*-クロロメチルスチレン、*p*-クロロメチルスチレン、ヒドロキシメチルスチレン、脂肪酸酸のモノエチレン性不飽和エステル（例えば、酢酸ビニル、酢酸アリル）、エチレン性不飽和モノカルボン酸もしくはジカルボン酸のアミド、（例えば、*N*-イソプロピルアクリルアミド、*N*-ブチルアクリルアミド、*N*-tertブチルアクリルアミド、*N*、*N*-ジブチルアクリルアミド、*N*-tertオクチルアクリルアミド、ジアセトンアクリルアミド、*N*、*N*'-ジベンジルマレイン酸ジアミド）、エチレン性不飽和モノカルボン酸もしくはジカルボン酸のエステル（例えば、メチルメタクリレート、エチルメタクリレート、*n*-ブチルメタクリレ-

ート、*n*-ヘキシルメタクリレート、シクロヘキシルメタクリレート、ベンジルメタクリレート、ノアダマンチルメタクリレート、ノ-(3,5-ジメチルアダマンチル)メタクリレート、*n*-ブチルアクリレート、*n*-ヘキシルアクリレート、*o*-エチルヘキシルアクリレート）、モノエチレン性不飽和化合物（例えば、アクリロニトリル、メタクリロニトリル、メチルビニルケトン、エチルビニルケトン）または、ジエン類（例えば、ブタジエン、イソプレン）等であり、これらのうち2種以上を混合して用いることも好ましい。このうち、スチレン、 α -メチルスチレン、*o*-エチルスチレン、*m*-エチルスチレン、*p*-エチルスチレン、*o*-クロロメチルスチレン、*m*-クロロメチルスチレン、*p*-クロロメチルスチレン、ヒドロキシメチルスチレン、メチルメタクリレート、塩化ビニリデン、アクリロニトリル、メタクリロニトリル、メチルビニルケトン等が特に好ましい。これらのうち一般式(I)で表わされるカチオンを含有しない共重合可能なエチレン性不飽和基を

1つ有しているモノマーを重合して得られる繰り返し単位はカチオン粒子の全量に対してモル百分率で0ないし40パーセントの値をとり、好ましくは0ないし20パーセント、特に好ましくは0ないし10パーセントである。

一般式(I)で表わされるカチオンは、カチオン粒子の全量に対してモル百分率で50ないし75パーセントまでの繰り返し単位に含まれていてもよく、好ましくは60ないし75パーセントまで、特に好ましくは65ないし70パーセントまでである。

オクタノール/水の分配係数Pは、下記測定方法及び計算式で与えられるオクタノールと水へのある一つの化合物の分配を示す値である。 $\log P$ は、数値の小さい程水溶性の高い（親水的）化合物であり、数値の大きい程、油溶性の高い（疎水的）化合物であることを示す。

測定方法；試料 5×10^{-5} モルを水50 mlに溶解し、これにオクタノール50 mlを加え20°Cに保ちながら2時間振

とうする。振とう停止後、静置し、オクタノール、水各相中の試料の濃度をUVスペクトルにより測定する。得られた濃度の値から、下記式にてオクタノール/水分配係数Pを算出する。

計算式

$$P = \frac{\text{オクタノール相中の試料の濃度}}{\text{水相中の試料の濃度}}$$

本発明において、上記一般式(II)で表わされる化合物は $\log P$ の値が-1以上であり、好ましくは-1から10までの値をとり、特に好ましくは-0.5から8までである。

本発明の好ましいアニオン交換能を有する高分子複合体を形成する親水性架橋高分子マトリックス（以下バインダーという）は、エチレン性不飽和基を分子内に少なくとも2つ有する水可溶性モノマーとエチレン性不飽和基を分子内に少なくとも1つ有する水可溶性モノマーの混合水溶液を重

合開始剤により付加重合させて得られるもの、あるいは高分子水溶液に架橋剤を作用させて得られるものである。架橋剤の使用量としては、水可溶性高分子/00gに対して1~100mmoleが好ましい。

共重合可能なエチレン性不飽和基を分子内に少なくとも2つ有する水溶性モノマーの例は、メチレンビスアクリルアミド、エチレンビスアクリルアミド等であり、2種以上を混合して用いることも好ましい。これらの共重合可能なエチレン性不飽和基を分子内に2つ以上有しているモノマーは、バインダーの全量に対してモル百分率で1ないし50パーセントの値をとり、好ましくは1ないし20パーセント、特に好ましくは5ないし15パーセントである。

共重合可能なエチレン性不飽和基を分子内に1つ有する水溶性モノマーの例は、エチレン性不飽和モノカルボン酸及びその塩(アクリル酸、アクリル酸ナトリウム、アクリル酸カリウム)、エチレン性不飽和モノカルボン酸のヒドロキシアルキ

ルの全量に対してモル百分率で75ないし90パーセントの値をとり、好ましくは75ないし80パーセント、特に好ましくは75ないし85パーセントである。

また本発明の好ましいアニオン交換能を有する高分子複合体のバインダーを形成する水可溶性高分子の例はモノエチレン性化合物重合体(例えばポリ(ビニルアルコール)、ポリ(ビニルメチルエーテル)、ポリ(アクリルアミド)、ポリ(N-メチロールアクリルアミド)、ポリ(N-メチルアクリルアミド)、ポリ(N-エチルアクリルアミド)、ポリ(アクリル酸)、ポリ(アクリル酸ナトリウム)、ポリ(アクリルアミン)、ポリ(N-ビニルピロリドン)、ポリ(N-ビニルイミダゾール塩酸塩)、天然水溶性高分子及び誘導体(例えば、ゼラチン、ヒドロキシエチルセルロース、アルギン酸ナトリウム、デキストラン、硫酸セルロース、寒天)等であり、これらのうちポリ(ビニルアルコール)、ポリ(アクリル酸)、ポリ(アクリルアミド)、ポリ(N-メチロール

ルエステル(例えば、ヒドロキシエチルアクリレート、2,3-ジヒドロキシプロピルアクリレート、ジエチレングリコールモノアクリレート、2-ヒドロキシエチルメタクリレート、2,3-ジヒドロキシプロピルメタクリレート、ジエチレングリコールモノメタクリレート)、エチレン性不飽和モノカルボン酸のアミド(例えばアクリルアミド、N-メチルアクリルアミド、N-エチルアクリルアミド、N-プロピルアクリルアミド、メタクリルアミド、N-メチルメタクリルアミド、N-メチロールアクリルアミド、N-メチルキシメチルアクリルアミド)、モノエチレン性不飽和化合物(例えばN-ビニルピロリドン)等であり、これらのうち2種以上を混合して用いることも好ましい。このうち、アクリル酸、ヒドロキシエチルアクリレート、アクリルアミド、N-メチロールアクリルアミド、ビニルピロリドン等が好ましい。

これらの共重合可能なエチレン性不飽和基を分子内に1つ有する水溶性モノマーは、バインダー

アクリルアミド)、ゼラチン、ヒドロキシエチルセルロース、アルギン酸ナトリウムが好ましく、ポリ(ビニルアルコール)、ポリ(N-メチロールアクリルアミド)、ゼラチン、アルギン酸ナトリウムが特に好ましい。

上記の本発明の好ましいアニオン交換能を有する高分子複合体のバインダーを形成する水可溶性高分子に作用させる架橋剤の例は、例えば、上記水可溶性高分子に含有される官能基と反応し、共有結合を形成し得る基を分子内に少なくとも2つ有する化合物(例えばアルデヒド類(ホルムアルデヒド、グルタルアルデヒド、ベンゼンジカルボン酸ジアルデヒドなど)、ジビニル化合物類(ジビニルスルホンメチレンビス(ビニルスルホン)、ノーヒドロキシーメチレンビス(ビニルスルホン)、ジカルボン酸の誘導体、(クロロギ酸エチル、ホスゲン、マロン酸ジクロリド、コハク酸ジクロリド、フタル酸、N-ヒドロキシフタルイミド、ジエステル)、ジアミン類(エチレンジアミン、プロピレンジアミン、フェニレンジアミン)、リサ

ーチディスクロジャーItem 17643、第26頁および同Item 18716、第65頁に記載の化合物など)、上記水可溶性高分子内に含有される2種の官能基を共重結合させ得る化合物(例えばジシクロヘキシルカルボジイミド、ノ、ノージピロリジノーノクロカルベニウムクロライド、モルホリノカルバモイルピリジニウムクロライド)、および上記水可溶性高分子内に含有される官能基とイオン結合により含水不溶化合物を形成する化合物(例えばアルギン酸ナトリウムに対する塩化カルシウム、硫酸セルロースに対する水酸化バリウム)である。

本発明のアニオン交換能を有する高分子複合体は、好ましくはカチオン粒子とバインダーの重量比が1.5以上、特に好ましくは2.0以上である。

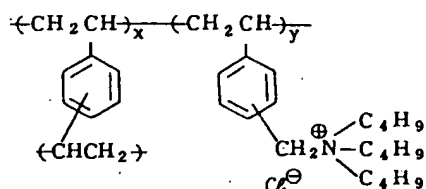
本発明のアニオン交換能を有する高分子複合体は、そのアニオン交換容量が高分子複合体1g当り 0.1×10^{-3} モル以上のものであり、好ましくは 0.5×10^{-3} モル以上、さらに好ましく

は、その取扱い時に飛散や被イオン交換液への漏出、粒子の破砕等の不都合を生じることのない取扱い性に優れたイオン交換体である。

本発明のアニオン交換能を有する高分子複合体を形成するカチオン粒子例及び高分子複合体の例を以下に示すが、本発明はこれらに限られるものではない。

カチオン粒子例

C-1



$x : y = 35 : 65$ (モル百分率)

平均粒子径 $240 \mu m$

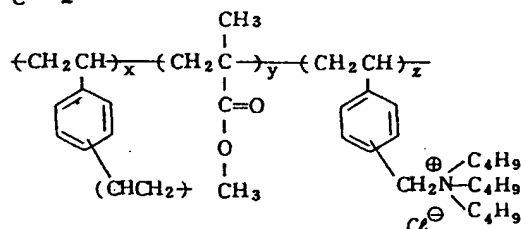
は 1.0×10^{-3} モル以上のものである。

本発明のアニオン交換能を有する高分子複合体は、その合成時に持ち込まれる低分子成分(例えば塩類、硬化剤剛生物)及び水を含有していてもよいが、これらの成分は上記の高分子複合体の重量には勘算しない。

本発明のアニオン交換能を有する高分子複合体は、その使用方法や使用形態について制限はないが、そのままでは物理的強度が不足する場合には支持体上に、例えばペーコート等で塗布して調製したものを用いることが好ましい。使用する支持体の例としては、ガラス板及びトリアセチルセルロースフィルム、ジアセチルセルロースフィルム、ポリ(エチレン)フィルム、ポリ(エチレンテレフタレート)フィルム、ポリ(プロピレン)フィルム等の高分子フィルムなどが挙げられる。これらのうちでも特にマイクロフィルターの様な多孔質の高分子支持体は透水性の面で優れており好ましい。

本発明のアニオン交換能を有する高分子複合体

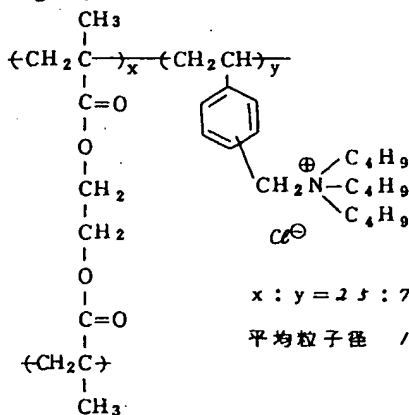
C-2



$x : y : z = 15 : 20 : 65$ (モル百分率)

平均粒子径 $74 nm$

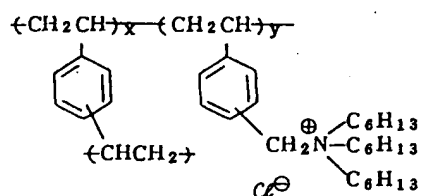
C-3



$x : y = 25 : 75$ (モル百分率)

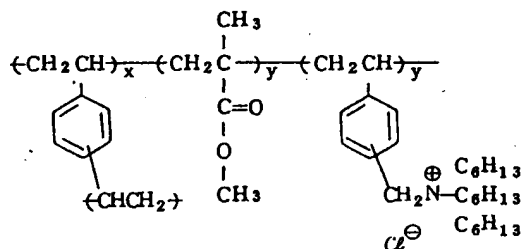
平均粒子径 $105 \mu m$

C-4

 $x:y=20:80$ (モル百分率)

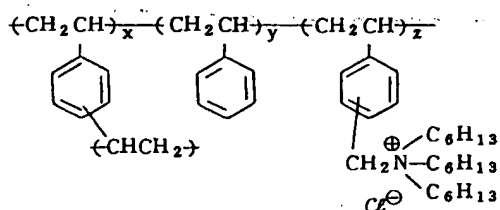
平均粒子径 68 nm

C-6

 $x:y:z=30:25:45$ (モル百分率)

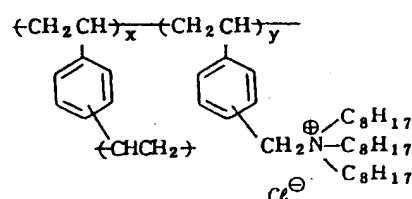
平均粒子径 47 nm

C-5

 $x:y:z=18:12:70$ (モル百分率)

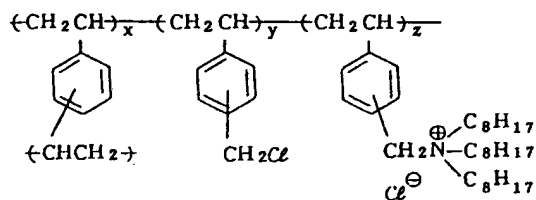
平均粒子径 54 nm

C-7

 $x:y=35:65$ (モル百分率)

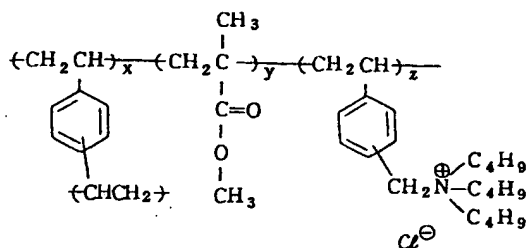
平均粒子径 72 nm

C-8

 $x:y:z=10:10:80$ (モル百分率)

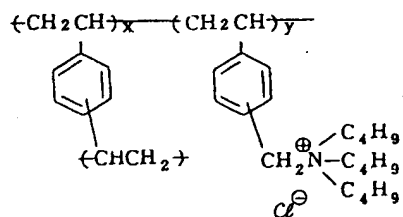
平均粒子径 67 nm

C-10

 $x:y:z=33:33:34$ (モル百分率)

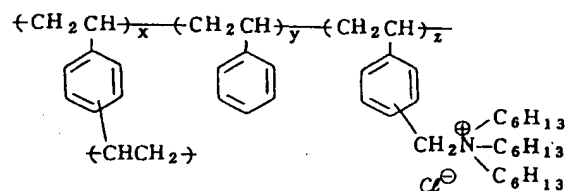
平均粒子径 49 nm

C-9

 $x:y=20:80$ (モル百分率)

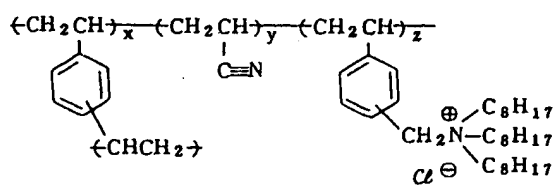
平均粒子径 84 nm

C-11

 $x:y:z=25:30:45$ (モル百分率)

平均粒子径 65 nm

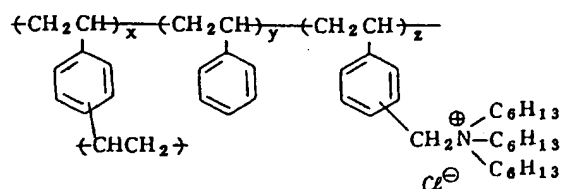
C-12



$x:y:z=15:10:75$ (モル百分率)

平均粒子径 $109 \mu\text{m}$

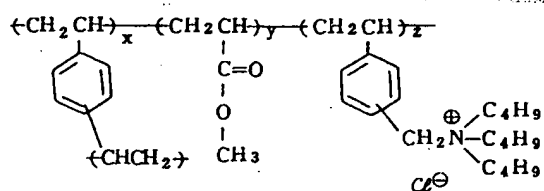
C-14



$x:y:z=20:20:60$ (モル百分率)

平均粒子径 54 nm

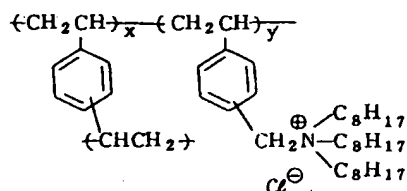
C-13



$x:y:z=18:17:65$ (モル百分率)

平均粒子径 49 nm

C-15



$x:y=25:75$ (モル百分率)

平均粒子径 $163 \mu\text{m}$

高分子複合体例

下記表に高分子複合体の構成の例を示した。

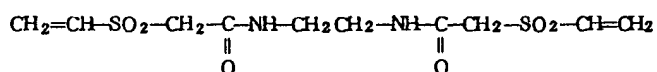
(含水高分子複合体100g当り。)

高分子複合体 番 号	カチオン粒子	カチオン粒子量 (g)	バインダー	バインダー量 (g)	水 (g)
P - 1	C - 1	1.0	B - 1	5	8.5
2	2	1.5	2	7	7.8
3	3	1.5	3	1.0	7.5
4	4	2.0	1	5	7.5
5	5	1.4	1	7	7.9
6	6	1.6	2	1.0	7.4
7	7	1.5	3	1.0	7.5
8	8	2.5	2	5	7.0
9	9	2.0	4	1.0	7.0
10	10	1.5	4	5	8.0
11	11	1.5	4	1.5	7.0
12	12	1.0	5	1.0	8.0
13	13	7.5	6	2.5	9.0
14	14	1.2	7	3	8.5
15	15	3.0	7	1.5	5.5

上記表中のバインダー B-1 から B-6 は以下のとおり。

B-1 セラチン/100g 当り下記化合物 H-1
3.2g を架橋剤として反応させたもの

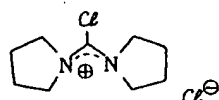
H-1



B-2 セラチン/100g 当り下記化合物 H-2

4.5g を架橋剤として反応させたもの。

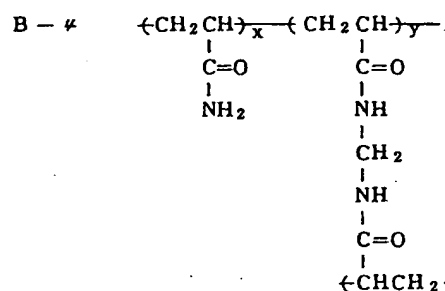
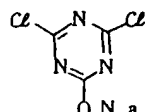
H-2



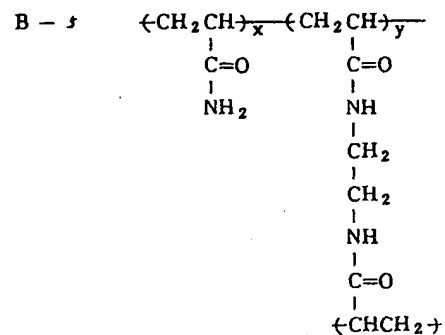
B-3 セラチン/100g 当り下記化合物 H-3

1.9g を架橋剤として反応させたもの。

H-3



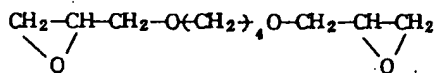
x : y = 9.5 : 5 (モル百分率)



x : y = 7.5 : 92.5 (モル百分率)

B-6 ポリビニルアルコール / 9 当り下記化合物 H-4 2.4g を架橋剤として反応させたもの

H-4



B-7 アルギン酸ナトリウム水溶液を、塩化カルシウム水溶液と接触させ不溶化せしめたもの。

本発明のアニオン交換能を有する高分子複合体を構成する上記の好ましいカチオン粒子は、一般に、乳化剤の存在下水を分散媒として水溶性重合開始剤により開始された。付加重合反応（乳化重合）により平均粒子径 $1.0 \mu\text{m}$ 以下の粒子として水分散物の形で得ることができる。

乳化重合の一般的操作方法については「高分子ラテックスの化学」（室井宗一著、高分子刊行会）51頁から56頁に記載されている。

上記の乳化重合に用いられる乳化剤は一般にア

ニオン界面活性剤（例えばソジウムドデシルサルフェート、トリトン770（ローム&ハウス社から市販））、カチオン界面活性剤（例えばオクタデシルトリメチルアンモニウムクロリド）、ノニオン界面活性剤（例えば、エマレックス NP-20、同 NP-30、同 NP-40（いずれも日本エマルジョンから市販）、セラチン、ポリビニルアルコール等であり、これらを2種以上併用して用いてもよい。

上記の乳化重合に用いられる水溶性重合開始剤は、例えば過硫酸カリウム、過硫酸カリウムと亜硫酸水素ナトリウムとの併用、過硫酸アンモニウム、水溶性アゾ系開始剤（例えば和光純薬から V-50、VA-044、VA-080 等の商品名で市販のもの）等である。

上記の乳化重合は一般に 30°C ないし約 100°C 、好ましくは 40°C ないし約 80°C の温度で行なわれる。

一方、一般に上記の本発明の上記一般式（I）で表わされるカチオンサイトを有する架橋高分子

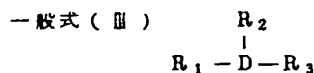
重合体の合成では油性重合開始剤を用いて分散安定剤及び無機塩の存在下に重合反応を行ない、重合体粒子を得る（懸濁重合）こともできる。この場合、油性重合開始剤を用いることにより重合開始反応がモノマー油滴中で起こり、かつ重合も、モノマー油滴中で進行するため生成するポリマーは多くの場合数十ミクロン以上の粒子径を有する極めて大きなポリマー粒子となる。従つて、油性重合開始剤を用いた場合には、本発明の $1 \mu\text{m}$ 以下の平均粒子径を有するカチオン粒子の合成には通しておらず、本発明の $1 \mu\text{m}$ 以下の平均粒子径を有するカチオン粒子を得るためには水溶性重合開始剤を用いた乳化重合法を用いることが必要である。

本発明のアニオン交換能を有する高分子複合体を形成するカチオン粒子は、三級アミン、あるいは三級ホスフィンと四級化反応し得る基を有する架橋高分子重合体粒子（以下前駆体粒子という）に、下記一般式（II）で表わされる三級アミンあるいは三級ホスフィンを四級化反応させ、カチオ

ンを導入することで合成することができる。

上記前駆体粒子は、三級アミンあるいは三級ホスフィンと四級化反応し得る基を有し、かつ共重合可能なエチレン性不飽和基を有するモノマーを用いて特開昭58-181038号、同59-159158号、同60-107652号、米国特許3,072,588号、同4,338,095号に記載の各方法及び、これに類似の方法により合成することができる。

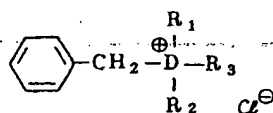
前駆体粒子の三級アミンあるいは三級ホスフィンとの四級化反応によるカチオン性基の導入は、上記の前駆体粒子に、下記一般式（II）で表わされるアミンあるいはホスフィンを用いて、特開昭58-181038号、同59-159158号、同60-107652号、同51-73440号、米国特許4,204,866号、同3,709,690号等に記載の各方法及び、これに類似の方法により合成することが可能である。



(式中Dは窒素原子又はリン原子を表わし、特に好ましくは窒素原子である。)

R_1 、 R_2 、 R_3 はそれぞれ同じであつても異なつていてもよい、置換あるいは無置換のアルキル基または、アリール基で、互いに結合して環構造を形成してもよい、ベンジルクロリドとの反応生成物(一般式(Ⅱ))のオクタノール/水分分配係数Pの対数値($\log P$)が-1以上である基を表わす。)

一般式(Ⅱ)



Pの計算式

$$P = \frac{\text{オクタノール相中の一般式(Ⅱ)の化合物の濃度}}{\text{水相中の一般式(Ⅱ)の化合物濃度}}$$

R_1 、 R_2 、 R_3 は好ましくは、炭素数4以上のアルキル基(例えば、n-ブチル基、イソブチル基、sec-ブチル基、tert-ブチル基、n-

粒子の合成方法、あるいは、これに類似の方法による乳化重合あるいは懸濁重合によつても合成可能である。

合成例1 トリヘキシルアンモニオメチルスチレン塩化物の合成

1ℓ三ツロフラスコにクロロメチルスチレン54.9g(0.36モル)、トリ-n-ヘキシルアミン80.7g(0.30モル)、重合禁止剤としてニトロベンゼン0.5g、アセトニトリル400mlを入れ、攪拌しながら7時間加熱還流した。

室温まで冷却の後、この溶液をn-ヘキサン500mlで数回洗浄し、未反応のクロロメチルスチレンを除いた。濃縮して析出した結晶を酢酸エチル500mlで再結晶して、目的物であるN-ビニルベンジル-N,N,N-トリヘキシルアンモニウムクロリドの白色結晶103.8gを得た。(収率82.1%)。得られた化合物の構造は¹H-NMR、元素分析により確認した。

ポリ(ジビニルベンゼン-コ-スチレン-コ-

ベンチル基、n-ヘキシル基、シクロヘキシル基、n-ヘプチル基、n-オクチル基、n-ノニル基、n-デシル基、フェノキシエチル基、ベンジル基、フェネチル基、クロロベンジル基、メチルベンジル基、メトキシベンジル基)、炭素数6以上のアリール基(フェニル基、ナフチル基、トルイル基、メトキシフェニル基、クロロフェニル基)であり、特に好ましくは炭素数4~10のアルキル基、フェニル基、及びベンジル基である。一般式(Ⅲ)で表わされる化合物の2種以上を混合して用いることも好ましい。

上記の四級化反応は一般に-10℃ないし約130℃の温度で行なわれるが特に40℃~90℃が好ましい。また、四級化反応時に水可溶性有機溶媒(例えばエタノール、アセトン等)を添加してもよい。

本発明のアニオン交換能複合体を構成するカチオン粒子は、上記一般式(Ⅰ)で表わされるカチオン性基を有し、かつ、共重合可能なエチレン性不飽和基を有するモノマーを用いて上記の前駆体

トリヘキシルアンモニオメチルスチレン塩化物)水分散物(カチオン粒子C-5)の合成

温度計、還流管、攪拌装置、滴下装置を装着した1ℓ三ツロガラスフラスコ中に、蒸留水370g、エマレックスNP-30の商品名で日本エマルジョンより市販の乳化剤2.0g、及びスチレン2.0gを入れ、窒素気流下、攪拌しながら、70℃に加熱する。次いでV-50の商品名で和光純薬より市販の重合開始剤0.3gを加え、(時間攪拌、重合させた。さらに、上記で合成したトリヘキシルアンモニオメチルスチレン塩化物88.6g、ジビニルベンゼン7.0g、スチレン1.7g及び水120gの混合物を3時間かけて滴下して加えた。滴下開始から90分間経過した時点で上記V-50を0.3g加え、滴下終了後、反応系を85℃に昇温し、新たに上記V-50を0.3g加え、1時間攪拌を続けた。

その後、室温まで冷却し、戸過により凝集物を除いて、乳白色液体572.5gを得た。得られた重合体水分散物の平均粒子径はコールターN4

型粒子アナライザーを用いて測定し、 54 nm の値を得た。得られた重合体水分散物の固形分濃度は 17.6% 、塩化物含量は分散物液 1 g 当り 3.36×10^{-4} モルであつた。

ポリ(ジビニルベンゼン-コースチレン-コートリヘキシルアンモニオメチルスチレン塩化物)ラテックス粒子含有架橋セラチンゲル(高分子複合体P-5)の合成

200 mlビーカーにセラチン 7.0 g をはかりとり、蒸留水 13.5 g を加え、30分間室温にて静置し、セラチンを充分膨潤させた後、 50°C に加熱して、上記で合成したポリ(ジビニルベンゼン-コースチレン-コートリヘキシルアンモニオメチルスチレン塩化物)水分散物 79.5 g を加え、30分間攪拌し、セラチンを充分溶解させた。溶液を 35°C まで冷却した後、上記硬化剤H-10.336 g を加え、攪拌溶解させ、この溶液を手早く、 $120\text{ }\mu\text{m}$ の厚さのトリアセチルセルロースフィルム上に 200 cm^2 の面積となる様に塗布し、 25°C で48時間静置硬化させ

ン-ブチルアンモニオメチルスチレン塩化物の白色結晶 83.1 g を得た(収率 82.7%)。得られた化合物は $^1\text{H-NMR}$ 、元素分析により構造を確認した。

ポリ(ジビニルベンゼン-コメタクリル酸メチル-コートリ-ン-ブチルアンモニオメチルスチレン塩化物)水分散物(カチオン粒子C-10)の合成

温度計、還流管、攪拌装置、滴下装置を装着した1 l三口フラスコ中に蒸留水 500 ml 、エマルゼックスNP-40の商品名で日本エマルジョンより市販の乳化剤 2.7 g 、及びメタクリル酸メチル 2.0 g を入れ、窒素気流下攪拌しながら、 80°C に加熱する。次いでV-50の商品名で和光純薬より市販の重合開始剤 0.15 g を加え、1時間攪拌重合させる。さらに、上記で合成したトリ-ン-ブチルアンモニオメチルスチレン塩化物 105.5 g 、ジビニルベンゼン 32.5 g 、メタクリル酸メチル 25.0 g 、エチルアルコール 50 g の混合溶液と、上記V-500.4 g

た。得られたゲルシートを支持体ごと蒸留水にて流水洗浄し、水分を拭き取り、含水状態の支持体付イオン交換高分子複合体(化合物例5) 129.5 g (うち支持体重量 31.0 g)を得た。得られた複合体架橋ゲルの固形分濃度は 21.0% 、塩化物イオン含量は高分子複合体 1 g 当り 1.41×10^{-3} モル(含水状態で 1 g 当り 2.96×10^{-4} モル)であつた。

合成例2 トリ-ン-ブチルアンモニオメチルスチレン塩化物の合成

1 l三口フラスコ中にクロロメチルスチレン 54.9 g (0.36 モル)、トリ-ン-ブチルアミン 55.6 g (0.30 モル)、重合禁止剤としてニトロベンゼン 0.4 g 、アセトニトリル 400 ml を入れ、攪拌しながら7時間加熱還流した。

室温まで冷却した後、この溶液をn-ヘキサン 500 ml で2回洗浄して、未反応のクロロメチルスチレンを除去した。濃縮して析出した結晶を酢酸エチル 400 ml で再結晶して目的物であるトリ

を蒸留水 20 ml に溶解させた溶液とを、同時に1時間かけて滴下して加えた。滴下終了後1時間経時させた後新たに上記V-500.2 g を加え、3時間反応を行なわせ次いで 90°C に加熱し1時間エタノールを留去した後、室温まで冷却し、戸過により懸濁物を除いて、乳色半透明液体 612.2 g を得た。得られた重合体水分散物の平均粒子径は 49 nm 、固形分濃度は 26.6% 、塩化物含量は分散物液 1 g 当り 4.7×10^{-4} モルであつた。

ポリ(ジビニルベンゼン-コメタクリル酸メチル-コートリ-ン-ブチルアンモニオメチルスチレン塩化物)ラテックス粒子含有ポリ(アクリルアミド-コメチレンビスアクリルアミド)ゲル(高分子複合体P-10)の合成

200 mlビーカーにアクリルアミド 4.08 g 、メチレンビスアクリルアミド 0.92 g 、過硫酸アンモニウム 0.05 g をはかりとり蒸留水 38.7 g を加え室温にて溶解させた。ここに、上記で合成したポリ(ジビニルベンゼン-コメタクリ

ル酸メチルーコートリーノブチルアンモニオメチルスチレン塩化物)水分散物56.3gを加え、60°Cに加熱する。この溶液にテトラメチレンジアミン0.2gを加えて60°Cにて2時間静置、硬化反応を行なわせた。得られた塊状含水ゲルを蒸留水にて流水洗浄し、表面水分を拭き取り、1辺約5mmの立方体に切り分けて、サイコロ状含水イオン交換高分子複合体98.4gを得た。得られた複合体ゲルの固形分濃度は20.2%、塩化物イオン含量は高分子複合体1g当り 1.31×10^{-3} モル(含水状態で1g当り 6.5×10^{-4} モル)であつた。

合成例3 ポリ(ジビニルベンゼン-コースチレン-コートリーノヘキシルアンモニオメチルスチレン塩化物)水分散物(カチオン粒子C-14)の合成

温度計、還流管、攪拌装置、滴下装置を装着した1ℓ三ツ口フラスコ中に、蒸留水370g、エマレックスNP-30(合成例1に示したものに同じ)2.0g及びスチレン2.0gを入れ、窒

素気流下で攪拌しながら、70°Cに加熱する。次いでV-50(合成例1に示したものに同じ)0.3gを加え、1時間攪拌、重合を行なわせた。さらに、トリノヘキシルアンモニオメチルスチレン塩化物(合成例1に示したものに同じ)101.3g、ジビニルベンゼン10.4g、スチレン6.3g、及び水120gの混合物を3時間かけて滴下して加えた。途中滴下開始から90分経過した時点で上記V-50 0.3gを加え、滴下終了後、反応系を85°Cに昇温し、新たに上記V-50 0.3gを加え1時間攪拌を続けた。その後、反応系を室温まで冷却し、戸過により凝集物を除いて乳白色液体581.6gを得た。得られた重合体水分散物の平均粒径は54nm、固形分濃度は20.4%、塩化物含量は分散物液1g当り 4.08×10^{-4} モルであつた。

その後、反応系を室温まで冷却し、戸過により凝集物を除いて乳白色液体581.6gを得た。得られた重合体水分散物の平均粒径は54nm、固形分濃度は20.4%、塩化物含量は分散物液1g当り 4.08×10^{-4} モルであつた。

ポリ(ジビニルベンゼン-コースチレン-コートリーノヘキシルアンモニオメチルスチレン塩化物)ラテックス粒子含有(アルギン酸ナトリウム-カルシウム架橋)ゲル粒子(高分子複合体P

ロメチルスチレン)の合成)

攪拌装置、温度計、及び冷却管を取り付けた3ℓ三ツ口フラスコ中に室温下で水1500g、ポリビニルアルコール(日本合成化学工業株式会社よりゴーセノールとして市販のもの)2.5g、塩化ナトリウム80gを加え、充分に攪拌、溶解させた。この溶液に、クロロメチルスチレン(セイメイケミカル株式会社よりCMS-AMとして市販のもの)148.8g、ジビニルベンゼン68.3g、過酸化ベンゾイル4.0gをトルエン200gに溶解した溶液を室温下で加え、1分間に190回転の速度で、窒素気流下、1時間攪拌する。これを70°Cまで昇温し、7時間反応させた後、得られた樹脂球を戸取し、50°Cの温水5ℓに浸漬して、30分間超音波洗浄した。同様にメタノール2ℓ、アセトン2ℓ、酢酸エチル2ℓで洗浄し、減圧下100°Cで乾燥、粒子径1mm以下の球状樹脂211.2gを得た。樹脂は元素分析により塩素含量を求め、1g樹脂あたり、 4.39×10^{-3} モルの塩素量を確認した。

200mlビーカーに上記で合成したポリ(ジビニルベンゼン-コースチレン-コートリーノヘキシルアンモニオメチルスチレン塩化物)水分散物58.8gをはかりとり、20%アルギン酸ナトリウム水溶液15gを加えた。この混合物に蒸留水26.2gを徐々に加えながら、60°Cにて30分間攪拌し、凝集物を充分分散させた後、室温に冷却した。別途3ℓビーカーに5%塩化カルシウム水溶液2.5ℓを用意しこれを攪拌しながら、上記で調製した混合物をスポイトを用いて一滴ずつ全量を添加し、粒子径5mmの白濁球形含水ゲルを得た。得られたゲル球を蒸留水を用いて流水洗浄し、水分を拭き取り、含水イオン交換高分子複合体粒子98.4gを得た。得られた複合体架橋ゲルの固形分濃度は15.0%、塩化物イオン含量は高分子複合体1g当り 1.60×10^{-3} モル(含水状態で 2.40×10^{-4} モル)であつた。

合成例4 (ポリ(ジビニルベンゼン-コークロ

(ポリ(ジビニルベンゼン-コートリブチルアンモニオメチルスチレン塩化物))(カチオン粒子C-1)の合成)

上記で合成したポリ(ジビニルベンゼン-コートクロメチルスチレン)球状粒子20gを攪拌装置、温度計、冷却管を取り付けた500ml三ツロフラスコに秤とり、イソプロピルアルコール40g、ジメチルアセトアミド40g、トリブチルアミン40gを加え、室温下で攪拌しながら7時間膨潤させた。これを85°Cに加熱し、溶媒を遠流させながら14時間反応させた。その後、反応系を室温にまで冷却し、固形分(球状粒子)を浮取した。この樹脂球を50°Cの温水に浸漬し、超音波洗浄を30分間行なつた後、メタノール2l、アセトン2l、酢酸エチル2l、アセトン2lの順に溶媒を用いて超音波洗浄を各20分づつ行ない減圧下、120°Cで乾燥し球状樹脂34.6gを得た。平均粒子径0.24 μ m、塩化物イオン含量2.40 $\times 10^{-3}$ (モル/g樹脂)であつた。

含量は含水高分子複合体1g当り0.42 $\times 10^{-4}$ モルであつた。

合成例5 ポリ(ジビニルベンゼン-コメタクリル酸メチル-コートリヘキシルアンモニオメチルスチレン塩化物)(カチオン粒子C-6)の合成。

攪拌装置、温度計及び冷却管を取り付けた3l三ツロフラスコ中に室温下で水420g、N-ビニルベンジル-N,N,N-トリヘキシルアンモニウムクロリド95.0g(0.225モル)を加え、充分に吸水させて油状物質とする。これにジビニルベンゼン19.5g(0.15モル)、メタクリル酸メチル12.5g(0.125モル)過酸化ベンゾイル4.0gを加え、攪拌溶解させる。更に、塩化ナトリウム180g、ポリビニルアルコール2.5gを水1500gに溶解させた溶液を加え、1分間に250回転の速度で攪拌気流下、室温で1時間攪拌した。これを70°Cに昇温し、7時間攪拌を続けた。

室温まで冷却の後、固形分を浮取し、50°C

塩化物イオンは粉碎した樹脂を1N硝酸ナトリウム中で膨潤させ、0.1N硝酸銀を用いて滴定により算出した。

ポリ(ジビニルベンゼン-コートリブチルアンモニオメチルスチレン塩化物)粒子含有架橋セラチンゲル(高分子複合体P-1)の合成。

200mlビーカーにセラチン5.0gをはかりとり蒸留水60.0gを加え、30分間室温にて静置し、セラチンを充分膨潤させた後、50°Cに加熱して攪拌し、セラチンを良く溶解させた。これに上記で合成したポリ(ジビニルベンゼン-コートリブチルアンモニオメチルスチレン塩化物)粒子10.0gを加え50°Cに保ち30分間攪拌を続けた後、上記硬化剤H-1 1%水溶液16.0gを加え、次いで蒸留水9.0gを加え、30°Cまで冷却、攪拌を停止し25°Cで48時間静置させた。得られたゲルを蒸留水にて流出洗浄し水分を拭き取り、含水状態のイオン交換高分子複合体98.9gを得た。得られた高分子複合体の固形分濃度は14.95%、塩化物イオン

の蒸留水3lで1時間超音波洗浄を行なつた。次いで、溶媒としてメタノール2l、アセトン2l、酢酸エチル2lを用いてそれぞれ超音波洗浄を行ない、減圧下、100°Cにて乾燥し球状粒子124.5gを得た。塩化物イオン含量は1.75 $\times 10^{-3}$ (モル/g粒子)であつた。

ポリ(ジビニルベンゼン-コメタクリル酸メチル-コートリヘキシルアンモニオメチルスチレン塩化物)粒子含有架橋セラチンゲル(高分子複合体P-6)の合成

200mlビーカーにセラチン10.0gをはかりとり、蒸留水60.0gを加え、30分間室温にて静置し、セラチンを充分膨潤させた後、50°Cに加熱して攪拌し、セラチンを良く溶解させた。これに上記で合成したポリ(ジビニルベンゼン-コメタクリル酸メチル-コートリヘキシルアンモニオメチルスチレン塩化物)粒子16.0gを加え、50°Cに保ち30分間攪拌を続けた後、上記硬化剤H-2 6.8%水溶液10.0g、蒸留水4.0gを加え、30°Cまで冷却、

攪拌を停止し25℃で48時間静置させた。得られたゲルを蒸留水にて流出洗浄し、水分を拭き取り、含水状態のイオン交換高分子複合体77.4%を得た。得られた高分子複合体の固形分濃度は25.97%、塩化物イオン含量は含水高分子複合体1g当り2.75×10⁻⁴モルであつた。

本発明のその他の高分子複合体もこれと同等、あるいは、類似の方法により容易に合成可能である。

(発明の効果)

本発明の高分子複合体によつてアニオン(特にヨウ化物イオン)選択性の高いものを得ることができる。

また、高塩濃度溶液中でもアニオンを効率よく除去することができると共に速やかなアニオン交換を行なうことができる。

また、本発明の高分子複合体を用いることによつて飛散やイオン交換液への漏出などのない取扱性に優れたものを提供することができる。

また、本発明の高分子複合体はイオン交換速度

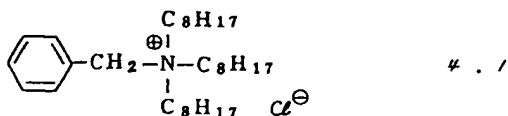
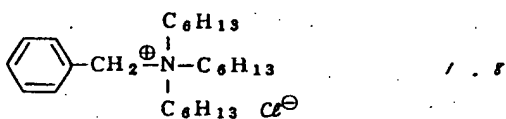
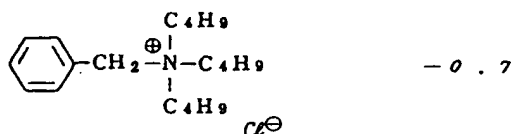
の向上が必要な場合には、この複合体を形成する疎水的カチオン粒子のサイズを小さくすることによつて著しく向上させることができる。このような効果は親水的カチオン粒子を用いる場合には見られない。

(実施例)

以下に実施例を挙げて本発明をさらに詳細に説明するが、本発明はこれら実施例に限定されるものではない。

なお、実施例で用いた架橋高分子粒子の部分構造に対応する化合物のlog Pは以下のとおりである。

化合物	log P
	-2.2
	-2.9



実施例1

本発明の高分子複合体P-2、P-5、P-6、P-7、P-11、P-14及び比較例として下記の比較高分子複合体(I)及び(II)をそれぞれ第1表に示す割合で混合溶液Aと接触させ、25℃の環境下に保温攪拌しながら48時間経時の後に上澄液中のヨウ化物イオン濃度及び他のア

ニオン(臭化物イオン、塩化物イオン)の濃度を測定した。

比較高分子複合体(I)

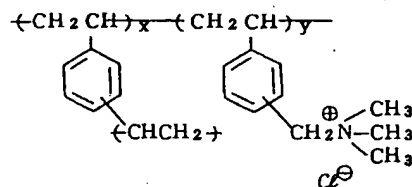
下記の組成を有する高分子複合体溶液をバーコーターを用いて120μmの厚みを有するトリブセチルセルロース支持体上に100g/m²となる様に塗布して48時間27℃に保ち充分架橋した後室温に冷却したもの。

以下複合体重量とは、この支持体を含まない重量を表わす。

組成 (カチオン粒子):(バインダー):

(水)=20:10:70(重量百分率)

カチオン粒子



x:y=12:88(モル百分率)

平均粒子径 120μm

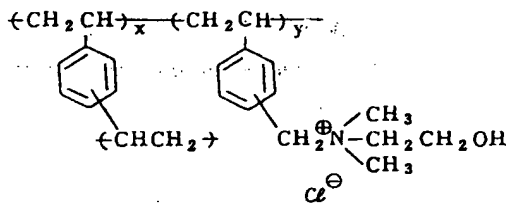
バインダー

ゼラチン固形分100g当り上記化合物H-2
4.5gを架橋剤として反応させたもの。

比較高分子複合体(Ⅱ)

下記組成を有する高分子複合体溶液を用いて比
較化合物(I)の場合と同様にして調製したもの。

(カチオン粒子):(バインダー):(水) =
33:12:55(重合百分率)

カチオン粒子

$x:y=20:80$ (モル百分率)

平均粒子径 10 μ m

バインダー

ゼラチン固形分100g当り、上記化合物H-
13.2gを架橋剤として反応させたもの。

$$\text{臭化物イオン濃度} = \frac{y \times f \times 11.90}{x} \\ (\text{kBr換算g/l})$$

塩化物イオン; ヨウ化物イオン濃度の測定に
同じ

$$\text{塩化物イオン濃度} = \frac{y \times f \times 7.46}{x} \\ (\text{KCl換算g/l})$$

第1表より明らかな様に、本発明による高分子複合体は、いずれも、ヨウ化物イオンに対し、高い選択性を示し、混合塩溶液A中の他のアニオンの存在下に関わらずヨウ化物イオン濃度を低下させることができる。これに対し、比較高分子複合体(I)、及び(Ⅱ)はヨウ化物イオンに対して特に高い選択性は示さなかつた。

混合塩溶液A

水溶液1l中の成分

ヨウ化カリウム	1.8g(0.011モル)
臭化カリウム	2.6g(0.022モル)
塩化カリウム	1.6g(0.022モル)
硝酸カリウム	2.2g(0.022モル)
硫酸カリウム	3.1g(0.022モル)

(溶液中のアニオン濃度の求め方)

ヨウ化物イオン; 銀電極を検出器として0.1N硝酸銀溶液による滴定を行なつて求めた。サンプル量をxml、滴定量をyml、硝酸銀のファクターをfとすると、サンプル液中のヨウ化物イオン濃度はヨウ化カリウム換算値で下記の式で表わされる。

$$\text{ヨウ化物イオン濃度} = \frac{y \times f \times 6.60}{x} \\ (\text{KI換算g/l})$$

臭化物イオン; ヨウ化物イオン濃度の測定に
同じ

第 1 表

実験番号	アニオン交換体	※ ₁ 使用交換体重量 (g)	使用カチオン サイト量 (モル)	混合液A 使用量 (g)※ ₂	溶液中のアニオン濃度 (モル/l)				
					ヨウ化物イオン	臭化物イオン	塩化物イオン	硝酸イオン	硫酸イオン
1-1	本発明の 高分子複合体P-2	29.3	1.10×10^{-2}	1.0	0.20×10^{-2}	1.95×10^{-2}	2.87×10^{-2}	1.98×10^{-2}	2.00×10^{-2}
1-2	" P-5	37.2	"	"	0.07	1.90	3.03	2.00	1.99
1-3	" P-6	38.9	"	"	0.17	1.91	2.94	2.00	2.00
1-4	" P-7	42.3	"	"	0.13	1.92	2.96	1.99	2.00
1-5	" P-12	59.5	"	"	0.15	1.96	2.90	1.99	1.99
1-6	" P-14	45.8	"	"	0.26	1.96	2.80	1.95	2.00
1-7	比較高分子複合体(I)	12.6	"	"	0.61	1.61	2.90	1.80	2.00
1-8	" (II)	9.1	"	"	0.63	1.58	3.02	1.75	2.00

※₁ 全重量(含水分)※₂ 交換体と混合塩溶液Aを混合後イオン交換水を加え、全量を1.1lとする。

実施例2

本発明の高分子複合体P-2、P-5、P-6、P-7、P-12、P-14および比較例として上記の比較高分子複合体(I)および(II)をそれぞれ第2表に示す割合で、混合塩溶液B(カラー感光写真材料の処理工程で生じる疲労定着漂白液)と混合し、25℃窒素気流下に保温、撹拌しながら72時間経時の後に、上澄液中のヨウ化物イオン濃度及び他のアニオン(チオ硫酸イオン、エチレンジアミン四酢酸イオン、エチレンジアミン四酢酸第二鉄イオン、亜硫酸イオン)濃度を測定した。結果を第2表に示した。

(溶液中の化合物濃度の求め方)

ヨウ化物イオン；溶液の一部を誘導結合プラズマ発光分析法により分析し、ヨウ化物イオンスペクトル強度からヨウ化物イオンの量を溶液1l中のヨウ化カリウム重量に換算して求めた。

エチレンジアミン四酢酸第二鉄イオン；溶液の一部を誘導結合プラズマ発光分析により分析し、鉄スペクトルの強度から溶液1l中のエチレンジ

アミン四酢酸第二鉄アンモニウム重量に換算して求めた。

エチレンジアミン四酢酸イオン；溶液の10mlを採取し、10重量パーセント水酸化ナトリウム水溶液20mlを加え、沈澱を分別した母液全量を氷酢酸を用いて水素イオン濃度(pH)9.0に調製し、エリオクロムブラックT(EBTの商品名で関東化学株式会社より市販のもの)を指示薬として0.1規定硫酸亜鉛水溶液を用いた滴定により求めた。得られる値は共存のエチレンジアミン四酢酸第二鉄アンモニウムに由来するエチレンジアミン四酢酸イオン量をも含むので、上記で求めた鉄イオン量に相当するエチレンジアミン四酢酸第二鉄イオン量を差し引いてフリー体のエチレンジアミン四酢酸イオンの1l当りの重量とした。

チオ硫酸イオン；溶液の1mlを採取し、ホルマリン2mlを加え、水で100mlに希釈、この溶液を澱粉を指示薬として0.1規定ヨウ素溶液にて滴定する。チオ硫酸イオン量は、溶液1l中のチオ硫酸アンモニウム重量に換算して求めた。

亜硫酸イオン：溶液の1mlを採取し、水で100mlに希釈、この溶液を澱粉を指示薬として0.1規定ヨウ素溶液にて滴定する。得られた値は、チオ硫酸イオンに由来するヨウ素の消費量をも含むので、上記方法により求めたチオ硫酸イオンに相当するヨウ素消費量を差し引いて亜硫酸イオン量を溶液1l中の亜硫酸ナトリウム重量に換算して求めた。

混合塩溶液B

水溶液1l中の成分

ヨウ化カリウム 1.89(0.011モル)

臭化銀 31.89(0.169モル)

チオ硫酸アンモニウム

196.09(1.323モル)

亜硫酸水素ナトリウム

14.19(0.112モル)

エチレンジアミン四酢酸

ナトリウム塩 9.69(0.026モル)

エチレンジアミン四酢酸第二鉄

アンモニウム二水塩 90.09(0.236モル)

第2表より明らかな様に、本発明による高分子複合体はいずれもヨウ化物イオンに対して高い選択性を示し、混合塩溶液中の他のアニオンの存在にかかわらずヨウ化物イオン濃度を低下させることができる。これに対して、比較高分子複合体(I)及び(II)は、ヨウ化物イオンに対して特に高い選択性を示さなかつた。

第 2 表

実験番号	アニオン交換体	使用交換体量 (g)* ₁	使用カチオン サイト量 (モル)* ₂	混合液B* ₃ 使用量(l)	溶液中のアニオン濃度 (g/l)				
					ヨウ化物イオン* ₄	チオ硫酸イオン* ₅	亜硫酸イオン* ₆	EDVAイオン* ₇	EDVA-Fe(II)イオン* ₈
2-1	本発明の 高分子複合体 P-2	29.3	1.1×10 ⁻²	1.0	0.24	178.0	12.6	8.7	81.5
2-2	" P-3	37.2	"	"	0.12	178.2	12.7	8.7	81.8
2-3	" P-6	38.9	"	"	0.17	178.0	12.6	8.5	81.6
2-4	" P-7	42.3	"	"	0.14	178.1	12.5	8.5	81.6
2-5	" P-12	39.5	"	"	0.21	178.0	12.6	8.6	81.4
2-6	" P-14	45.8	"	"	0.27	178.1	12.7	8.7	81.3
2-7	比較高分子複合体(I)	12.6	"	"	0.95	170.5	12.0	8.2	80.9
2-8	" (II)	9.1	"	"	1.12	168.4	12.1	8.2	80.6

*₁ 全重量(含水分)*₂ ヨウ化カリウム 1.89相当*₃ 交換体と混合塩溶液Bを混合後、イオン交換水を加えて全量を1.1lとする。*₄ ヨウ化カリウム換算*₅ チオ硫酸アンモニウム換算*₆ 亜硫酸ナトリウム換算*₇ エチレンジアミン四酢酸イオン：エチレンジアミン四酢酸ナトリウム塩換算*₈ エチレンジアミン四酢酸第二鉄イオン：エチレンジアミン四酢酸第二鉄アンモニウム・二水物塩換算

実施例3

本発明の高分子複合体P-2、P-5、P-6、P-7、P-12、P-14および比較例として上記の比較高分子複合体(I)及び(II)をそれぞれ第3表に示す割合で混合塩溶液Cに混合し、25°Cの環境下に、保温、攪拌しながら36時間経時の後に、上澄液中の過塩素酸イオン濃度、及び他のアニオン(臭化物イオン、塩化物イオン)の濃度をイオンクロマト法により定量した。

混合塩溶液C

水溶液1ℓ中の成分

過塩素酸カリウム	1.5g(0.011モル)
臭化カリウム	2.6g(0.022モル)
塩化カリウム	1.6g(0.022モル)
硝酸カリウム	2.2g(0.022モル)
硫酸カリウム	3.1g(0.022モル)

第3表より明らかな様に、本発明の高分子複合体はいずれも過塩素酸イオンに対しても高い選択性を示し、混合塩溶液C中の他のアニオンの存在にかかわらず過塩素酸イオン濃度を低下させるこ

とができる。これに対して、比較高分子複合体(I)及び(II)は、過塩素酸イオンに対して特に高い選択性を示さなかつた。

第3表

実験番号	アニオン交換体	※1 使用交換体量 (g)	使用カチオン サイト量 (モル)	混合物C※2 使用量(ℓ)	溶液中のアニオン濃度 (モル/ℓ)				
					過塩素酸 イオン	臭化物イオン	塩化物イオン	硝酸イオン	硫酸イオン
3-1	本発明の 高分子複合体 P-2	29.3	1.1×10^{-2}	1.0	0.18×10^{-2}	1.94×10^{-2}	2.90×10^{-2}	1.98×10^{-2}	2.00×10^{-2}
3-2	" P-5	37.2	"	"	0.09	1.88	3.04	1.99	1.99
3-3	" P-6	38.9	"	"	0.15	1.90	3.01	1.98	1.99
3-4	" P-7	42.3	"	"	0.12	1.92	2.96	1.98	2.00
3-5	" P-12	59.5	"	"	0.16	1.96	2.83	1.97	2.00
3-6	" P-14	45.8	"	"	0.23	1.95	2.85	1.98	1.99
3-7	比較高分子複合体(I)	22.4	"	"	0.60	1.58	2.95	1.80	1.94
3-8	" (II)	33.6	"	"	0.62	1.60	3.00	1.75	1.93

※1 全重量(含水分)

※2 交換体と混合塩溶液Cを混合後、イオン交換水を加えて全量を1.1ℓとする。

実施例4

本発明のイオン交換能を有する高分子複合体のうち、高分子複合体を形成するカチオン粒子の平均粒子径が $1\mu\text{m}$ 以下である高分子複合体が、特にイオン交換速度の点で優れていることについて述べたが、ここではその具体例を挙げて説明する。

本発明の高分子複合体P-1、P-2、P-5、P-6、P-7、P-8、P-11、P-12、P-14及びP-15をそれぞれ第4表に示す割合で、上記の混合塩溶液Bに混合し、 25°C の環境下に保温、攪拌しながら、一定経時毎に、上置液中のヨウ化物イオン濃度を測定した。

第4表より明らかな様に本発明の高分子複合体はいずれもヨウ化物イオン交換効率が非常に良好であつた。すなわち、本発明の高分子複合体はいずれも高いヨウ化物イオン選択交換効率を有していることがわかるが、高分子複合体を形成するカチオン粒子の平均粒子径が $1.0\mu\text{m}$ 以下である高分子複合体(第4表では本発明の高分子複合体P-2、P-5、P-7、P-11及びP-14)

は、高分子複合体を形成するカチオン粒子の平均粒子径が $1.0\mu\text{m}$ 以上である高分子複合体(第4表では本発明の高分子複合体P-1、P-6、P-8、P-12及びP-15)に比較して、特にヨウ化物イオン交換速度の点で優れている。

以上の実施例4例から、溶液中のヨウ化物イオンあるいは過塩素酸イオンの交換において、本発明の高分子複合体を用いることにより、多種のアニオンの共存する中から高選択的にヨウ化物イオンあるいは過塩素酸イオンを除去可能とすること、また本発明の高分子複合体は溶液中のヨウ化物イオンの選択的交換において良好な交換速度と効率を有することが明らかとなつた。

第4表

実験番号	アニオン交換体	カチオン粒子平均半径 (μm)	使用交換体量 (g)*1	使用カチオンサイト量 (モル)*2	混合液B 使用量 (g)*3	溶液中のヨウ化物イオン濃度 (P/E)								
						30分後	1時間後	2時間後	4時間後	6時間後	12時間後	24時間後	36時間後	72時間後
4-1	本発明の高分子複合体 P-2	0.074	29.3	1.1×10^{-2}	1.0	0.79	0.52	0.39	0.26	0.25	0.26	0.23	0.24	0.24
4-2	" P-5	0.054	37.2	"	"	0.71	0.44	0.24	0.14	0.14	0.12	0.11	0.12	0.12
4-3	" P-7	0.072	42.3	"	"	1.01	0.63	0.27	0.18	0.16	0.15	0.15	0.14	0.14
4-4	" P-11	0.065	42.8	"	"	0.68	0.40	0.21	0.17	0.15	0.15	0.16	0.15	0.14
4-5	" P-14	0.054	45.8	"	"	0.45	0.36	0.21	0.20	0.19	0.20	0.20	0.19	0.19
4-6	" P-1	240	44.9	"	"	1.44	1.39	1.36	1.36	1.28	1.20	0.92	0.49	0.25
4-7	" P-6	47	38.9	"	"	1.52	1.50	1.48	1.43	1.34	1.24	0.98	0.55	0.17
4-8	" P-8	67	23.8	"	"	1.65	1.63	1.57	1.54	1.45	1.32	1.05	0.57	0.15
4-9	" P-12	109	59.5	"	"	1.69	1.66	1.63	1.60	1.51	1.39	1.09	0.60	0.21
4-10	" P-15	163	20.1	"	"	1.70	1.68	1.65	1.61	1.53	1.42	1.13	0.65	0.23

*1 全重量(含水分)

*2 ヨウ化カリウム 1.5g相当

*3 交換体と混合塩溶液Bを混合後、イオン交換水を加えて全量を1.1gとする。

特許出願人 富士写真フイルム株式会社